

06.2;12

©1995

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ GaN НА 6H-SiC ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГИДРАЗИНА В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА АЗОТА

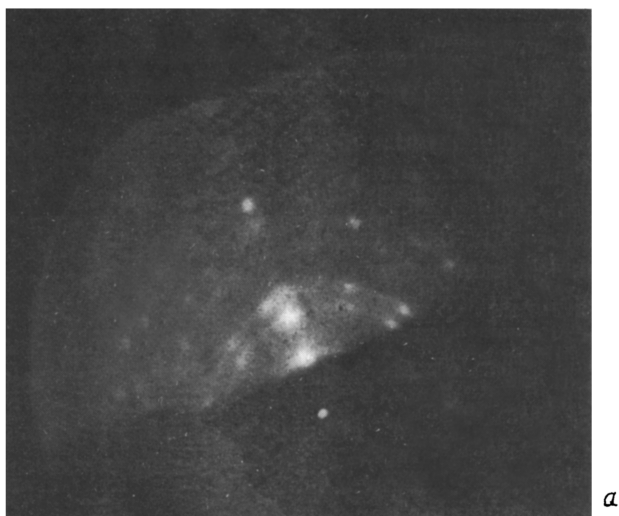
*В.Г.Антипов, В.А.Дмитриев, А.В.Меркулов,
И.П.Никитина, С.А.Нижишин, А.Б.Смирнов, В.П.Улин*

Подложки из 6H-SiC являются одним из самых перспективных материалов для гетероэпитаксии гексагонального GaN, используемого в дальнейшем при изготовлении полупроводниковых приборов с вертикальной геометрией [1]. Несмотря на достигнутые успехи в молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ) GaN на 6H-SiC с использованием химически активного азота, получаемого путем возбуждения плазмы в микроволновом диапазоне методом электронного циклотронного резонанса (ЭЦР-источник), поиск новых источников химически активного азота остается актуальной задачей. Одним из недостатков ЭЦР-источников является наличие значительной доли достаточно высокоэнергетичных (энергия более 10 эВ [2]) ионов азота в потоке частиц, достигающих подложки во время МПЭ. Бомбардировка этими ионами поверхности подложки и растущего эпитаксиального слоя может приводить к увеличению числа и плотности точечных дефектов в слое GaN по сравнению с классической МПЭ, где кинетические энергии поставляемых к подложке атомов и молекул составляют доли эВ. Еще одной актуальной задачей является поиск новых способов предэпитаксиальной обработки подложек 6H-SiC in situ в МПЭ-системе, так как используемая сегодня методика предэпитаксиального травления подогретой подложки в водородно-гелиевой плазме в вакууме [3] имеет упомянутый выше недостаток, поскольку реализуется с помощью ЭЦР-источника.

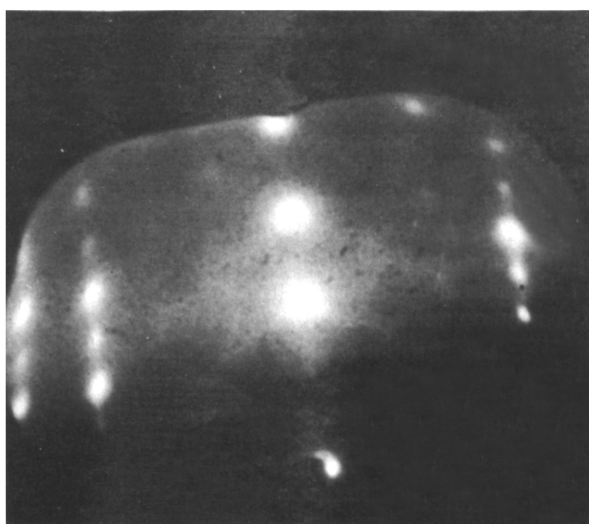
В данной работе приводятся результаты по анализу начальных стадий МПЭ GaN на 6H-SiC (0001) подложках для случая, когда в качестве источника химически активного азота использовался гидразин (N_2H_4), а предэпитаксиальная обработка поверхности подложек велась без использования плазменной обработки. Такая совокупность технологических режимов использована впервые.

Все эксперименты были выполнены на собранном в ФТИ им. А.Ф.Иоффе МПЭ-комплексе, состоявшем из камеры роста ЭП-1201 (производство НТО РАН), дополнительно оснащенной турбомолекулярным насосом, системой регулируемого напуска гидразина (источник разработан совместно с CREE Research EED), автоматизированной системой регистрации картин дифракции отраженных быстрых электронов [4] и пирометром IRCON; камеры хранения 14 образцов со шлюзом; модифицированной аналитической камеры от установки ЭП-1301 (производство НТО РАН) с ОЭС-ДМЭ четырехсеточным энергоанализатором [5], дополнительно снабженной системой регулируемого напуска азотсодержащих газов и пирометром IRCON. Базовое давление во всех перечисленных камерах было на уровне 10^{-8} Па, что обеспечивало возможность исследований структуры и состава поверхности подложек и слоев методами дифракции отраженных быстрых электронов (ДОБЭ), дифракции медленных электронов (ДМЭ) и Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на всех стадиях роста. Исследования были выполнены на подложках 6H-SiC диаметром 30 мм производства Cree Research, Inc., USA, полированная поверхность которых была разориентирована на 3.5° относительно базовой плоскости (0001) Si в направлении $\langle 1120 \rangle$. Используемая конструкция Mo-подложкодержателя из [6] позволяла "наклеивать" подложки из SiC на Mo с помощью индия непосредственно в камере роста во время их обезгаживания при температуре порядка 200°C .

При подготовке подложек из SiC мы использовали результаты наших исследований по получению атомно-чистых поверхностей Si подложек, на которых были получены слои одномоного GaAs методом МПЭ [7,8], и результаты упомянутой работы [3]. Финишная обработка в растворе плавиковой кислоты, по нашему мнению, приводила к химической пассивации водородом оборванных Si связей на грани (0001) Si подложек из карбида кремния. После загрузки в установку подложки подвергались предварительному обезгаживанию при 200°C в течение 20–40 мин в камере роста, а затем выдерживались при температуре $650\text{--}750^\circ\text{C}$ в потоке Si в течение нескольких часов в той же камере. При прогреве SiC подложек в потоке кремния ($J_{\text{Si}} = 10^{10}\text{--}10^{11}$ ат/см² · с) общее давление в камере было не хуже $1 \cdot 10^{-7}$ Па. По данным ОЭС примененная обработка обеспечивала получение атомно-чистой поверхности подложки SiC. Картины ДОБЭ и ДМЭ для обработанных в потоке Si подложек SiC представлены на рис. 1,а и 2,а соответственно. Структура решетки поверхности была (1×1) и соответствовала гексагональной симметрии (0001) Si грани SiC.



a



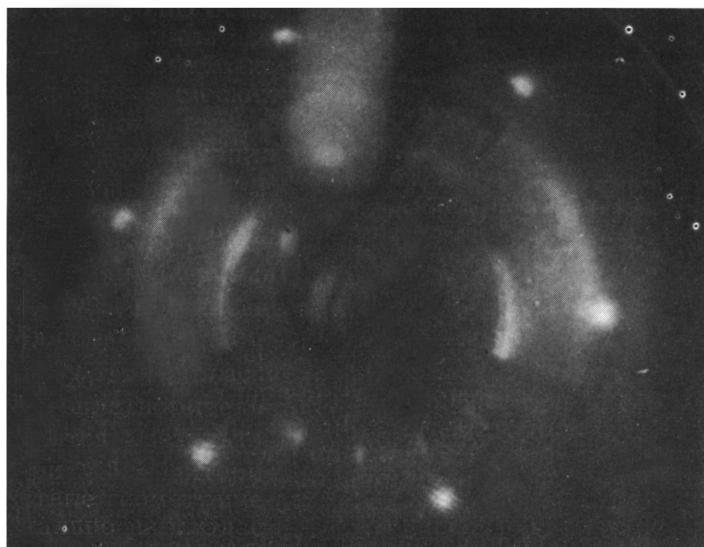
б

Рис. 1. Фотографии картин ДОВЭ на различных этапах МПЭ GaN/SiC:

a — от (0001) Si-границы SiC после термообработки в потоке Si, *б* — после образования сплошного слоя GaN на SiC. Условия наблюдения и регистрации картин на рис. 1, *a* и *б* идентичны.



a



б

Рис. 2. Фотографии картин ДМЭ на различных этапах МПЭ GaN/SiC:

a — от (0001) Si-границы SiC после термообработки в потоке Si, энергия электронов 165 эВ; *б* — после образования сплошного слоя GaN на SiC, энергия электронов 84 эВ.

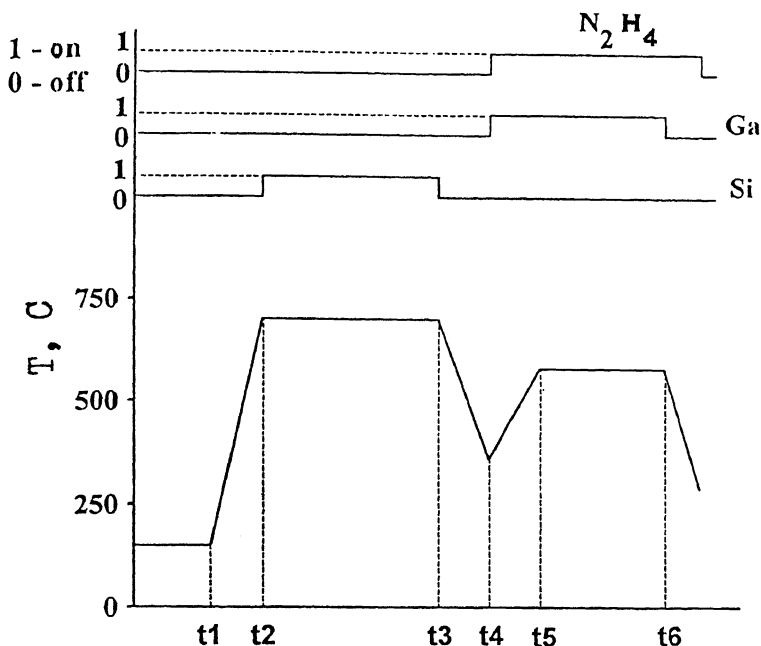


Рис. 3. Температурно-временной режим МПЭ GaN/SiC и состояние заслонок перед источниками Ga, Si и N_2H_4 :

(1) — открыто; (0) — закрыто; на отрезке t_5-t_4 постепенное повышение потока гидразина сопровождалось изменением давления в камере роста от $1.8 \cdot 10^{-8}$ Па до $(1.5-2.7) \cdot 10^{-3}$ Па; t_2-t_1 ; t_4-t_3 ; t_5-t_4 — 20–40 мин; t_3-t_2 ; t_6-t_5 — 4–10 ч.

На таких подложках мы осуществляли МПЭ GaN, используя гидразин в качестве источника химически активного азота. Выбор гидразина (N_2H_4) был основан на том, что молекулы N_2H_4 термодинамически неустойчивы по отношению к распаду на элементы N_2 и H_2 (изменение свободной энергии в процессе диссоциации N_2H_4 $\Delta G_{298} = -38$ ккал/моль). При этом расчетная величина энергии связи N–N в молекуле N_2H_4 составляет примерно 36.4 ккал/моль, что значительно меньше энергии тройной связи $N \equiv N$ в молекуле элементарного азота (225.8 ккал/моль) и энергии связи N–H в молекуле NH_3 (92 ккал/моль) [9]. Соответственно энергия активации диссоциативной адсорбции N_2H_4 должна быть также много меньше энергии активации хемосорбции N_2 или NH_3 .

Температурно-временной режим МПЭ GaN приведен на рис. 3. Предварительную калибровку потока Ga проводили по методике [4], основанной на измерении периода временных осцилляций интенсивности (00)-рефлекса картины

ДОБЭ при МПЭ GaAs [10]. Дополнительную калибровку потока галлия проводили с использованием данных вторичной ионной масс-спектрографии по глубине залегания интерфейса GaN/SiC в слоях нитрида галлия толщиной порядка 0.2 мкм. Поток Ga во время роста GaN поддерживался на уровне $(0.4-1.0) \cdot 10^{13}$ ат/см² · с. Общее давление в камере роста составляло порядка $(1.5-2.7) \cdot 10^{-3}$ Па и определялось величиной парциальных давлений продуктов распада гидразина. По данным ДОБЭ и ДМЭ (рис. 1,б и 2,б) начальная стадия формирования эпитаксиального слоя происходила по механизму трехмерного зародышеобразования, а кристаллическая структура пленки соответствовала гексагональной симметрии GaN. Данные рентгеноструктурного анализа для слоев с толщиной порядка 0.2 мкм, полученных в аналогичных режимах роста, подтвердили гексагональную структуру эпитаксиального слоя (2H — политип GaN).

Изменение химического состава поверхности подложки на начальной стадии МПЭ периодически контролировалось методом ОЭС в аналитической камере и также свидетельствовало о трехмерном характере начальной стадии роста пленки GaN. Верхняя оценка величины средней толщины сплошного эпитаксиального слоя GaN на SiC была сделана по отсутствию в ОЭС-спектрах Оже-пииков Si (87 эВ) и C (273 эВ), соответствующих подложке, и составила 2.5 нм. Погрешность этого критерия может быть принята на уровне (1.0–1.5) нм в соответствии с результатами [11,12].

Анализ полученных экспериментальных результатов совместно с данными термодинамического анализа процесса взаимодействия гидразина с SiC и Si позволили сделать вывод о том, что основной причиной трехмерного характера зародышеобразования должно быть образование локальных островков Si₃N₄ на этапе совместного воздействия потоков Ga и N₂H₄ (см. рис. 3) на (0001) Si-грань подложки SiC.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что низкотемпературная термообработка в потоке кремния SiC (0001) подложек обеспечивает получение атомно-чистых поверхностей, пригодных для МПЭ гексагонального GaN, а трехмерный характер начальной стадии роста при использовании гидразина в качестве источника химически активного азота, возможно, связан с образованием локальных участков Si₃N₄ на этапе совместного воздействия Ga и N₂H₄ на поверхность SiC подложки.

Авторы благодарят М.В. Степанова за помощь в проведении экспериментов, а также благодарят Ж.И.Алферова за поддержку проведенных исследований.

Список литературы

- [1] *Dmitriev V.A., Irvine K.G., Edmond J.A., Bulman G.E., Carter C.H., Zubrilov A.S., Jr., Nikitina I.P., Nikolaev V., Babanin A.I., Melnik Yu.V., Kalinina E.V., Sizov V.E.* // *Inst. Phys. Conf. Ser.* 1995. N 141. P. 497.
- [2] *Eddy C.R., jr., Moustakas T.D.* // *J. Appl. Phys.* 1993. V. 73 (1). P. 448.
- [3] *Lin M.E., Strite S., Agarwal A., Salvador A., Zhou G.L., Teraguchi N., Rockett A., Morkoc H.* // *Appl. Phys. Lett.* 1993. V. 62 (7). P. 702.
- [4] *Антипов В.Г., Никишин С.А., Светлов В.Н., Синяевский Д.В., Смольский О.В., Спиренков В.А.* // *Письма в ЖТФ.* 1990. Т. 16. В. 8. С. 41.
- [5] *Антипов В.Г., Большунов И.Б., Романов С.С.* // *ПТЭ.* 1990. № 4. С. 166.
- [6] *Антипов В.Г., Никишин С.А., Светлов В.Н., Синяевский Д.В., Спиренков В.А.* // *ЖТФ.* 1991. Т. 36. С. 104.
- [7] *Антипов В.Г., Каллион Р.В., Никишин С.А., Синяевский Д.В.* // *Письма в ЖТФ.* 1990. Т. 16. В. 19. С. 66.
- [8] *Антипов В.Г., Никишин С.А., Синяевский Д.В.* // *Письма в ЖТФ.* 1991. Т. 17. В. 2. С. 19.
- [9] *Термические константы веществ: Справочник.* М., 1971.
- [10] *Harris J.J., Joyce V.A., Dobson P.J.* // *Surf. Sci.* 1981. V. 103 (1). L90.
- [11] *Райт Т., Яржемский В.Г., Нефедов В.И., Чернышева Л.В., Амуся М.Я.* // *Поверхность. Физика, химия, механика.* 1987. № 10. С. 135.
- [12] *Wright S.L., Marks R.F., Savoy R.J.* // *J. Vac. Sci. Technol. B.* 1988. V. 6 (4). P. 1105.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург
CREE Research EED
St.Petersburg

Поступило в Редакцию
15 июня 1995 г.